

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-293186

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

C09D161/06
C09D 5/24
C09D 7/12
H01B 1/22
H05K 1/09
// (C09D161/06
C09D129:14)

(21)Application number : 10-099280

(71)Applicant : TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO
LTD

(22)Date of filing : 10.04.1998

(72)Inventor : SUGIMOTO KENICHIRO
WAKITA SHINICHI

(54) ELECTROCONDUCTIVE COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroconductive coating material having excellent electroconductivity and close adhesion, and manifesting a small change of resistance in thermal shock characteristics after moisture absorption.

SOLUTION: This electroconductive coating material comprises (A) 100 pts.wt. metallic copper powder, (B) 5-33 pts.wt. resol-type phenol resin, (C) 0.5-3.5 pts.wt. amino compound, (D) 0.5-5 pts.wt. chelate layer-forming agent, (E) 0.5-4 pts.wt. 1,2-N-acyl-N-methyleneethylenediamine compound and (F) 0.15-1 pt.wt. polyvinyl butyral resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3316746

[Date of registration] 14.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPi are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) a metal -- copper powder -- 100 -- weight -- the section -- receiving -- (-- B --) -- a resol -- a mold -- phenol resin -- five - 33 -- weight -- the section -- (-- C --) -- the amino compound -- 0.5 - 3.5 -- weight -- the section -- (-- D --) -- a chelate -- the stratification -- an agent -- 0.5 - five -- weight -- the section -- (-- E --) -- one -- two - N - acyl - N - methylene -- ethylenediamine -- a compound -- 0.5 - -- four -- weight -- the section -- and -- (-- F --) -- polyvinyl butyral resin -- 0.15 -- - one -- weight -- the section -- containing -- becoming -- conductive coating material .

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the conductive coating material which distributed metal copper powder in phenol resin admixture in detail about conductive coating material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The printed circuit board is used as an ingredient which mounts IC, MSI, LSI, etc. It is common to prepare a breakthrough in the insulating layer between double-sided copper foil circuits as an approach of connecting electrically the copper foil circuit of both sides of this printed circuit board, and to form the through hole which arranged the conductive ingredient on this. Arranging a conductive silver coating (henceforth a silver paste) with screen printing etc. is performed as one of the means which arranges a conductive ingredient in that case.

[0003] However, the silver paste is expensive and also has the problem of silver migration.

[0004] For this reason, as what is replaced with a silver paste, this invention persons were cheap and offered the conductive copper coating with few problems of migration (reference, such as JP,6-108006,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the through hole was formed with the aforementioned conductive paint, it became clear that a problem was in the thermal shock property after moisture absorption. That is, resistance lifting by the soldering process after a humidity resistance test was large, and it turned out that there is possibility of poor electric conduction generating of a product.

[0006] This invention aims at having been made in view of the above, and having the outstanding conductivity and adhesion, and offering conductive coating material with a small resistance change in the thermal shock property after moisture absorption.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention persons resulted that the above-mentioned technical problem was solvable in completion of a header and this invention by decreasing the quantity of a hygroscopic chelate stratification agent, and carrying out the amount activity of specification of a 1 and 2-N-acyl-N-methylene ethylenediamine compound and the polyvinyl butyral resin, as a result of inquiring wholeheartedly. [0008] Namely, in order that the conductive coating material of this invention may solve the above-mentioned technical problem, the (A) metal copper powder 100 weight section is received. (B) Resol mold phenol resin 5 - 33 weight sections, the (C) amino compound 0.5 - the 3.5 weight sections, (D) It shall come to contain the chelate stratification agent 0.5 - 5 weight sections, 1, the 2-N-acyl-N-methylene ethylenediamine compound 0.5 - 4 weight sections, and (F) polyvinyl butyral resin 0.15 - 1 weight section.

[0009]

[Embodiment of the Invention] (A) The metal copper powder used by metal copper powder this invention may be which configurations, such as the shape of a piece, arborescence, a globular shape, and an indeterminate configuration. 100 micrometers or less of particle size are desirable, and its 1-30 micrometers are especially desirable. Since the conductivity of the paint film (coating film) from which a less than 1-micrometer thing oxidizes, and particle size is [a thing] easy, and is obtained falls, it is not desirable.

[0010] Since, as for metal copper powder, a chelate stratification agent [which is mentioned later] and 1, and 2-N-acyl-N-methylene ethylenediamine compound also carries out the work like a dispersant of metal copper

powder, even if it adds as it is to resol mold phenol resin, it is satisfactory to dispersibility. However, in order to improve dispersibility further, the metal salt of a known dispersant, for example, a fatty acid, and a fatty acid, organic titanate, organic zirconate, or its mixture may be added to a paste (henceforth a dispersibility grant agent), and surface coating of the metal copper powder may be carried out by these dispersibility grant agents. [0011] The addition of these dispersibility grant agent is made below into the 0.3 weight sections to the metal copper powder 100 weight section. When the addition of a dispersibility grant agent exceeds the 0.3 weight section, there is an inclination for adhesion with copper foil (copper alloy copper foil) to worsen.

[0012] (B) Especially the structure of the resol mold phenol resin used by resol mold phenol resin this invention is not limited, but can be used regardless of the existence of denaturation. Especially molecular weight is not limited, either.

[0013] Make the addition of resol resin into within the limits of 5 - 33 weight section to the metal copper powder 100 weight section, and let it preferably be 9 - 20 weight section. Under in 5 weight sections, metal copper powder is not fully bound, but while the paint film obtained becomes weak, conductivity falls. Moreover, if 33 weight sections are exceeded, conductivity will fall.

[0014] (C) As an example, aniline, diphenylamine, phenylenediamine, diamino naphthalene, anisidine, O-aminophenol, diaminophenol, acetylamino phenol, amino benzoic acid, N, and N-diphenyl benzidine etc. is mentioned, also in this, especially the class of amino compound used by amino-compound this invention is not limited, and O-aminophenol is [it is the field of reducing power and] desirable. One sort may be independently used for these amino compounds, or they may use two or more sorts together.

[0015] To the metal copper powder 100 weight section, make the loadings of the amino compound into the 0.5 - 3.5 weight section, and let them preferably be 1 - 3 weight section. The effectiveness of the conductive improvement in a paint film by loadings being under the 0.5 weight section is not fully acquired, and even if it applies the amount exceeding the 3.5 weight sections, the improvement beyond conductive it is not found.

[0016] These amino compounds work also as a reducing agent while working as a conductive improver, they prevent oxidation of metal copper powder, and contribute it to conductive maintenance.

[0017] (D) As a chelate stratification agent chelate stratification agent, fatty amine is used suitably.

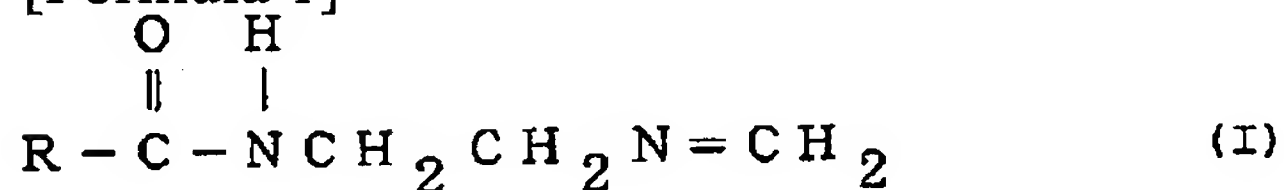
[0018] As an example, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, ethylenediamine, triethylenediamine, triethylenetetramine, etc. are mentioned. These chelate stratification agents may use one sort independently, or may use two or more sorts together.

[0019] Let the loadings of a chelate stratification agent be 0.5 - 5 weight section to the metal copper powder 100 weight section. Although a chelate stratification agent prevents oxidation of metal copper powder and it contributes to conductive maintenance of a paint film, when the effectiveness of the conductive improvement by loadings being under the 0.5 weight section is not fully acquired but exceeds 5 weight sections, the thermal shock property after moisture absorption tends to fall.

[0020] (E) 1, the 2-N-acyl-N-methylene ethylenediamine compound 1, and a 2-N-acyl-N-methylene ethylenediamine compound are new compounds indicated by Japanese Patent Application No. No. 105588 [nine to], and have the structure shown by the following formula (I).

[0021]

[Formula 1]



[0022] R in the above-mentioned formula (I) expresses a hydrogen atom or a hydrocarbon group. A hydrocarbon group can illustrate aralkyl radicals, such as cycloalkyl radicals, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and a propyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl radical, benzyl, and a phenethyl radical, although especially the class is not limited including the both sides of an aliphatic hydrocarbon radical and an aromatic hydrocarbon radical.

[0023] Make the loadings of this compound into 0.5 - 4 weight section to the metal copper powder 100 weight section, and let them preferably be the 0.8 - 3.5 weight section. Although it contributes to the conductive improvement in a paint film etc., this compound has the inclination for the effectiveness of conductive improvement not to fully be acquired, also when loadings are under the 0.5 weight section, and also when 4

weight sections are exceeded.

[0024] (F) Especially whenever [butyral-ized / of polyvinyl-butyral-resin polyvinyl butyral resin (henceforth butyral resin)] is not limited, but can use the about [57-80mol%] thing usually used. Although especially polymerization degree is not limited, either, about 2000 to 2500 thing can be used suitably, for example.

[0025] Let the loadings of butyral resin be 0.15 - 1 weight section to the metal copper powder 100 weight section. Although butyral resin is contributed to maintenance of adhesion with copper foil, if the effectiveness of the improvement in adhesion by loadings being under the 0.15 weight section with copper foil is difficult to get and exceeds 1 weight section, conductivity will fall.

[0026] In addition, in order to adjust viscosity, the usual organic solvent can be suitably used for the conductive coating material of this invention.

[0027] As an example of an organic solvent, well-known solvents, such as methyl cellosolve, cellosolve, butyl cellosolve, 3-methoxy-3-methyl-1-butanol, methyl-cellosolve acetate, a cellosolve acetate, butyl-cellosolve acetate, 3-methoxy-3-methyl-1-butyl acetate, methyl carbitol, carbitol, butyl carbitol, methyl carbitol acetate, carbitol acetate, butyl carbitol acetate, and a dibasic acid ester, are mentioned, for example.

[0028]

[Example] This invention is not limited by these examples although an example explains this invention still more concretely below.

[0029] As opposed to the arborescence metal copper powder 100 weight section with one to examples 1-6 and example of comparison 8 particle size of 5-10 micrometers Resol mold phenol resin, O-aminophenol, the triethanolamine as a chelate stratification agent, It blends at a rate (weight section) which shows 1, 2-N-dodeca NOIKKU-N-methylene ethylenediamine, and butyral resin in tables 1 and 2, respectively. The partially aromatic solvent of 3-methoxy-3-methyl-1-butanol and methyl carbitol was added as a solvent, and it kneaded for 20 minutes with 3 shaft roll, it adjusted so that viscosity might become within the limits of 30 - 50 dPa-s by Rion 04 [viscometer VT-], and conductive coating material was obtained.

[0030] In addition, the following were used as resol mold phenol resin and butyral resin.

[0031] Resol mold phenol-resin a: REJITOPPU PL 4348 (Gunei Chemical Industry make)

Resol mold phenol-resin b: NIKANORU PR 1440 (a xylene denaturation phenol, Mitsubishi Gas Chemical make)

Butyral resin: DENKA butyral #6000C (DENKI KAGAKU KOGYO make).

[0032]

[A table 1]

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
配 合 組 成	銅 粉	100	100	100	100	100	100
	レゾール型フェノール樹脂 a	12	9	18	15	6	10
	レゾール型フェノール樹脂 b	—	—	—	15	—	—
	O-アミノフェノール	3	0.5	2	1.5	3	3
	トリエタノールアミン	1.5	5	3	2	1.5	0.5
	1, 2-N-ドデカノイック N-メチレンエチレンジアミン	1	2	3	0.5	1	1
	ブチラール樹脂	0.5	1	0.3	0.15	0.5	0.5
特 性	抵抗値 (mΩ/穴)	15	18	12	18	25	20
	銅箔との密着性	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4
	吸湿後の熱衝撃試験での 抵抗変化率 (%)	10	30	15	20	40	30

[0033]

[A table 2]

		比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配 合 組 成	銅 粉	100	100	100	100	100	100	100	100
	レゾール型フェノール樹脂 a	37	9	18	15	15	12	12	3
	レゾール型フェノール樹脂 b	—	—	—	—	—	—	—	—
	〇-アミノフェノール	3	0.2	2	1.5	1.5	4	3	3
	トリエタノールアミン	1.5	5	8	2	2	1.5	0.3	1.5
	1, 2-N-ドデカノイック- N-メチレンエチレンジアミン	1	2	3	0.3	5	1	1	1
	ブチラール樹脂	0.5	1	0.3	0.15	0.15	0.1	0.5	0.5
特 性	抵抗値 (mΩ/穴)	50	60	14	30	25	11	40	55
	銅箔との密着性	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	2/4	4/4	0/4
	吸湿後の熱衝撃試験での 抵抗変化率 (%)	100	150	200	75	80	100	100	450

[0034] The following estimated the property of the conductive coating material of these examples and the example of a comparison.

[0035] Drawing 1 is the sectional view of a resistance test piece, drawing 2 R> 2 (a) is the top view of the test piece of drawing 1, and (b) is the schematic diagram of this rear face. A sign 32 shows a paper phenol substrate among drawing 1 and 2, and, as for 33, through hole, 34, and 34' shows copper foil, respectively.

[0036] As shown in drawing 1, each conductive coating material of tables 1 and 2 was embedded by the screen-stencil using the Dacron screen of 120 meshes in the through hole 33 (bore diameter of 0.5mm) of the paper phenol substrate 32 with a thickness of 1.6mm. This was heated at 70 degrees C **20 degrees C for 2 hours using air oven, temporary desiccation of the paint film b was carried out, and it was made to harden for 30 minutes at 160 degrees C after that.

[0037] As shown in drawing 2, the train is prepared to the through hole 33 in 20 holes with 1.3mm - 2.0mm pitch in the longitudinal direction in nothing and the pitch such whose train A-K is 1.3mm - 2.0mm. On the side front of a substrate 32, two through holes 33 and 33 each which two adjacent through holes 33 and 33 each are connected by copper foil 34 (refer to this drawing a), and are not connected by copper foil 34 on the side front are connected by copper foil 34' on the background (refer to this drawing b).

[0038] It set to the test piece which has such a configuration, edges 41-42, 42-43, and the series resistance value of 20 holes between 43-44 were measured as conductive assessment of a paint film b, it *(ed) by 20, and the resistance per through hole 1 hole was acquired.

[0039] Moreover, about the thermal shock property after moisture absorption, it evaluated as follows.

[0040] That is, the resistance of the substrate obtained by printing and hardening conductive coating material as mentioned above, and 40 degrees C and the resistance after dipping into a 260-degree C solder tub twice after 96-hour neglect in the humidity ambient atmosphere of RH 90% were measured, and resistance rate of change was searched for.

[0041] Next, as shown in drawing 3, the adhesion with copper foil 34 divided the paint film b on the through hole copper foil land 34 with the knife in the shape of a cross joint (S line), performed the tape friction test, and judged it by the number of the paint films b which remained on the land 34. For example, it was referred to as one fourth, when all quadrisection separated and 4 or one [0/] remained. [0042] These assessment results are written together to tables 1 and 2.

[0043] Since the loadings of each charge of a compounding agent are put together appropriately, in the

conductive coating material of each example, it excels in conductivity, the thermal shock properties after moisture absorption, and all the adhesion on copper foil, so that clearly from the result shown in these tables. [0044] On the other hand, even if the loadings of one of components do not satisfy the requirements for this invention but are excellent in each example of a comparison in a certain engine performance, it turns out that other engine performance is inferior or all engine performance is inferior.

[0045]

[Effect of the Invention] The conductive coating material of this invention has the outstanding conductivity and adhesion, and there is little resistance change in the thermal shock property after moisture absorption.

Therefore, it becomes possible to be cheap and to obtain the anxious through hole of migration which is not.

[Translation done.]

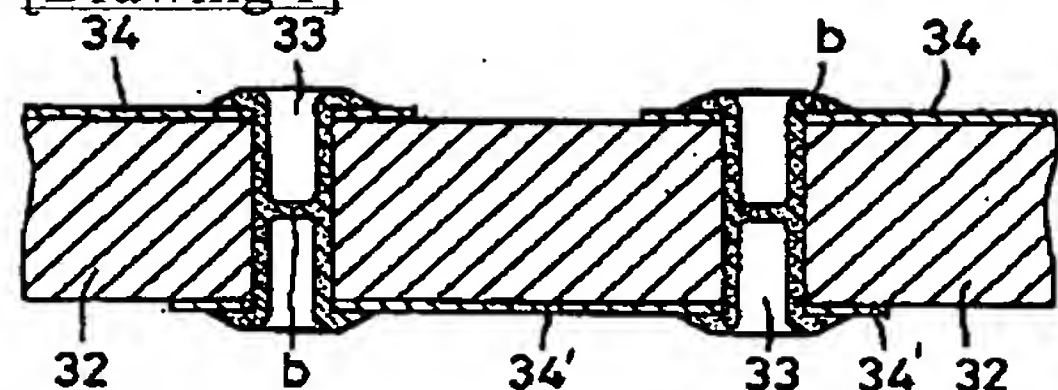
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

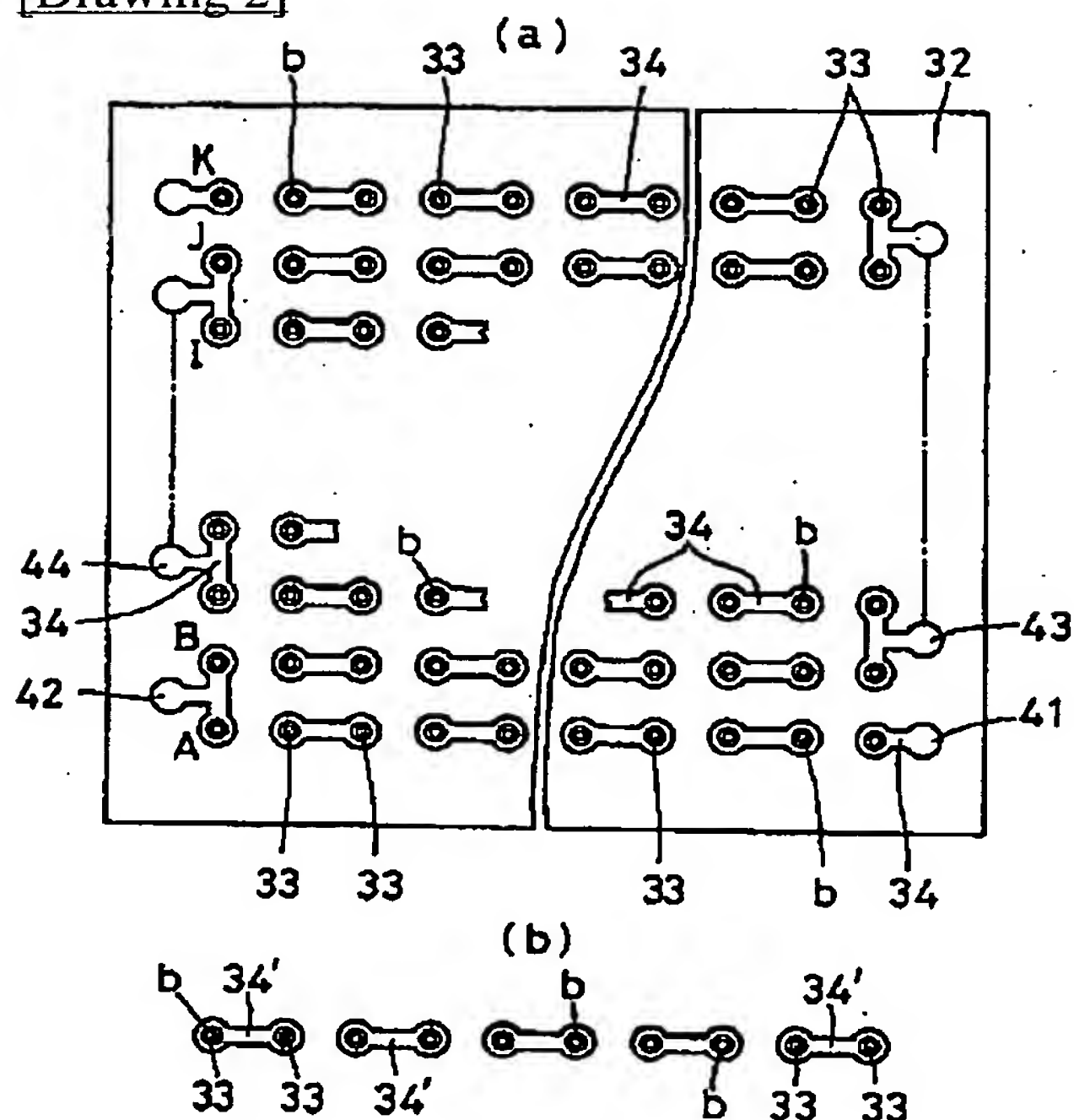
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

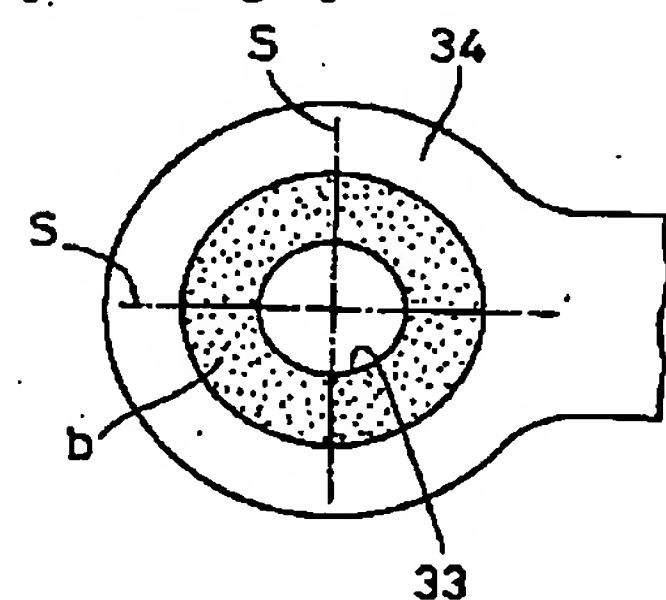
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-293186

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 161/06

C 0 9 D 161/06

5/24

5/24

7/12

7/12

Z

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

A

H 0 5 K 1/09

H 0 5 K 1/09

D

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-99280

(22) 出願日

平成10年(1998)4月10日

(71) 出願人 000108742

タツタ電線株式会社

大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号

(72) 発明者 杉本 健一郎

大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号 タ

ツタ電線株式会社内

(72) 発明者 脇田 真一

大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号 タ

ツタ電線株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高田 章子 (外1名)

(54) 【発明の名称】 導電塗料

(57) 【要約】

【課題】 優れた導電性及び密着性を有し、かつ吸湿後の熱衝撃特性において抵抗変化が少ない導電塗料を提供する。

【解決手段】 導電塗料を、(A) 金属銅粉100重量部に対し、(B) レゾール型フェノール樹脂5~33重量部、(C) アミノ化合物0.5~3.5重量部、

(D) キレート層形成剤0.5~5重量部、(E) 1,2-N-アシル-N-メチレンエチレンジアミン化合物0.5~4重量部、及び(F) ポリビニルブチラール樹脂0.15~1重量部を含有してなるものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 金属銅粉 100 重量部に対し、

(B) レゾール型フェノール樹脂 5～33 重量部、

(C) アミノ化合物 0.5～3.5 重量部、(D) キレート層形成剤 0.5～5 重量部、(E) 1, 2-N-アシル-N-メチレンエチレンジアミン化合物 0.5～4 重量部、及び (F) ポリビニルブチラル樹脂 0.15～1 重量部を含有してなる導電塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電塗料に関するものであり、詳しくは金属銅粉をフェノール樹脂混和物中に分散させた導電塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】IC、MSI、LSIなどを実装する材料として、プリント回路基板が用いられている。このプリント回路基板の両面の銅箔回路を電氣的に接続する方法としては、両面の銅箔回路間にある絶縁層に貫通孔を設けて、これに導電性材料を配したスルーホールを形成するのが一般的である。その際、導電性材料を配する手段の一つとして、導電性銀塗料（以下、銀ペーストという）をスクリーン印刷法などにより配置することが行なわれている。

【0003】しかし、銀ペーストは高価であり、また、銀マイグレーションの問題もある。

【0004】このため、本発明者らは、銀ペーストに代わるものとして、安価でマイグレーションの問題が少ない導電性銅塗料を提供した（特開平6-108006号公報等参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記の導電性塗料によりスルーホールを形成すると、吸湿後の熱衝撃特性に問題があることが判明した。すなわち、耐湿試験後のはんだ付け工程での抵抗上昇が大きく、製品の導電不良発生の可能性があることが分かった。

【0006】本発明は、上記に鑑みてなされたもので、優れた導電性及び密着性を有し、かつ吸湿後の熱衝撃特性において抵抗変化が小さい導電塗料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決する為の手段】上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、吸湿性のキレート層形成剤を減量して、1, 2-N-アシル-N-メチレンエチレンジアミン化合物及びポリビニルブチラル樹脂を特定量使用することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明の完成に至った。

【0008】すなわち、本発明の導電塗料は、上記の課題を解決するために、(A) 金属銅粉 100 重量部に対し、(B) レゾール型フェノール樹脂 5～33 重量部、(C) アミノ化合物 0.5～3.5 重量部、(D) キレ

ート層形成剤 0.5～5 重量部、(E) 1, 2-N-アシル-N-メチレンエチレンジアミン化合物 0.5～4 重量部、及び (F) ポリビニルブチラル樹脂 0.15～1 重量部を含有してなるものとする。

【0009】

【発明の実施の形態】 (A) 金属銅粉

本発明で用いる金属銅粉は、片状、樹枝状、球状、不定形状などのいずれの形状であってもよい。粒径は100 μm以下が好ましく、特に1～30 μmが好ましい。粒径が1 μm未満のものは酸化されやすく、得られる塗膜（コーティング膜）の導電性が低下するので好ましくない。

【0010】金属銅粉は、後述するキレート層形成剤及び1, 2-N-アシル-N-メチレンエチレンジアミン化合物が金属銅粉の分散剂的な働きもするので、レゾール型フェノール樹脂にそのまま添加しても分散性に問題はない。しかし、更に分散性を良くするために、既知の分散剤、例えば脂肪酸、脂肪酸の金属塩、有機チタネート、有機ジルコネート、またはその混合物等（以下、分散性付与剤という）をペーストに添加してもよく、また金属銅粉をこれらの分散性付与剤で表面被覆してもよい。

【0011】これら分散性付与剤の添加量は、金属銅粉100重量部に対して、0.3重量部以下とする。分散性付与剤の添加量が0.3重量部を超えると、銅箔（銅合金銅箔）との密着性が悪くなる傾向がある。

【0012】 (B) レゾール型フェノール樹脂

本発明で用いるレゾール型フェノール樹脂の構造は特に限定されず、変性の有無を問わず使用できる。分子量も特に限定されない。

【0013】レゾール樹脂の添加量は、金属銅粉100重量部に対して5～33重量部の範囲内とし、好ましくは9～20重量部とする。5重量部未満では、金属銅粉が十分にバインドされず、得られる塗膜が脆くなるとともに、導電性が低下する。また、33重量部を超えると、導電性が低下する。

【0014】 (C) アミノ化合物

本発明で用いるアミノ化合物の種類も特に限定されないが、具体例としては、アニリン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン、ジアミノナフタリン、アニシジン、O-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アセチルアミノフェノール、アミノベンゾイックアシッド、N, N-ジフェニルベンジジン等が挙げられ、この中でも還元力の面で、O-アミノフェノールが好ましい。これらアミノ化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0015】アミノ化合物の配合量は、金属銅粉100重量部に対して、0.5～3.5重量部とし、好ましくは1～3重量部とする。配合量が0.5重量部未満であると、塗膜の導電性向上の効果が十分に得られず、3.

5重量部を超える量を加えても、導電性のそれ以上の向上は見られない。

【0016】これらアミノ化合物は、導電性向上剤として働くとともに還元剤としても働き、金属銅粉の酸化を防止して、導電性の維持に寄与する。

【0017】(D)キレート層形成剤

キレート層形成剤としては、脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0018】具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。これらのキレート層形成剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

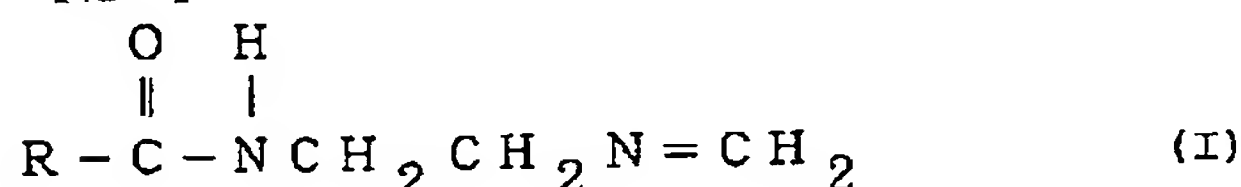
【0019】キレート層形成剤の配合量は、金属銅粉100重量部に対して、0.5～5重量部とする。キレート層形成剤は、金属銅粉の酸化を防止して塗膜の導電性の維持に寄与するが、配合量が0.5重量部未満であると、導電性向上の効果が十分に得られず、5重量部を超えた場合は、吸湿後の熱衝撃特性が低下する傾向がある。

【0020】(E) 1, 2-N-アシル-N-メチレンエチレンジアミン化合物

1, 2-N-アシル-N-メチレンエチレンジアミン化合物は、特願平9-105588号に開示された新規な化合物であり、次の式(I)で示される構造を有する。

【0021】

【化1】



【0022】上記式(I)におけるRは水素原子又は炭化水素基を表わす。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基の双方を含み、その種類は特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基を例示することができる。

【0023】本化合物の配合量は、金属銅粉100重量部に対して0.5～4重量部とし、好ましくは0.8～3.5重量部とする。本化合物は、塗膜の導電性の向上等に寄与するが、配合量が0.5重量部未満の場合も、4重量部を超えた場合も、導電性向上の効果が十分に得られない傾向がある。

【0024】(F)ポリビニルブチラール樹脂

ポリビニルブチラール樹脂(以下、ブチラール樹脂という)のブチラール化度は特に限定されず、通常使用され

る57～80mol%程度のものをを用いることができる。重合度も特に限定されないが、例えば2000～2500程度のものを好適に用いることができる。

【0025】ブチラール樹脂の配合量は、金属銅粉100重量部に対して、0.15～1重量部とする。ブチラール樹脂は、銅箔との密着性の維持に寄与するが、配合量が0.15重量部未満であると、銅箔との密着性向上の効果が得難く、1重量部を超えると導電性が低下する。

【0026】その他

本発明の導電塗料には、粘度を調整するために、通常の有機溶剤を適宜使用することができる。

【0027】有機溶剤の例としては、例えば、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、3-メトキシ-3-メチルー1-ブタノール、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、3-メトキシ-3-メチルー1-ブチルアセテート、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、メチルカルビトールアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、二塩基酸エステルなどの公知の溶剤が挙げられる。

【0028】

【実施例】以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0029】実施例1～6、比較例1～8

粒径5～10μmの樹枝状金属銅粉100重量部に対し、レゾール型フェノール樹脂、O-アミノフェノール、キレート層形成剤としてのトリエタノールアミン、1, 2-N-ドデカノイック-N-メチレンエチレンジアミン、ブチラール樹脂をそれぞれ表1及び2に示す割合(重量部)で配合し、溶剤として3-メトキシ-3-メチルー1-ブタノールとメチルカルビトールの混合溶剤を加え、3軸ロールで20分間混練し、粘度がリオン社製の粘度計VT-04により30～50dPa・sの範囲内となるように調整して導電塗料を得た。

【0030】なお、レゾール型フェノール樹脂、ブチラール樹脂としては、次のものをを用いた。

【0031】レゾール型フェノール樹脂a：レジトップPL4348(群栄化学製)

レゾール型フェノール樹脂b：ニカノールPR1440(キシレン変性フェノール、三菱瓦斯化学製)

ブチラール樹脂：デンカブチラール#6000C(電気化学工業製)。

【0032】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
配 合 組 成	銅 粉	100	100	100	100	100	100
	レゾール型フェノール樹脂 a	12	9	18	15	6	10
	レゾール型フェノール樹脂 b	—	—	—	15	—	—
	〇ーアミノフェノール	3	0.5	2	1.5	3	3
	トリエタノールアミン	1.5	5	3	2	1.5	0.5
	1, 2-N-ドデカノイック- N-メチレンエチレンジアミン	1	2	3	0.5	1	1
	ブチラル樹脂	0.5	1	0.3	0.15	0.5	0.5
特 性	抵抗値 (mΩ/穴)	15	18	12	18	25	20
	銅箔との密着性	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4
	吸湿後の熱衝撃試験での 抵抗変化率 (%)	10	30	15	20	40	30

【表 2】

【0033】

		比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配 合 組 成	銅 粉	100	100	100	100	100	100	100	100
	レゾール型フェノール樹脂 a	37	9	18	15	15	12	12	3
	レゾール型フェノール樹脂 b	—	—	—	—	—	—	—	—
	〇ーアミノフェノール	3	0.2	2	1.5	1.5	4	3	3
	トリエタノールアミン	1.5	5	8	2	2	1.5	0.3	1.5
	1, 2-N-ドデカノイック- N-メチレンエチレンジアミン	1	2	3	0.3	5	1	1	1
	ブチラル樹脂	0.5	1	0.3	0.15	0.15	0.1	0.5	0.5
特 性	抵抗値 (mΩ/穴)	50	60	14	30	25	11	40	55
	銅箔との密着性	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	2/4	4/4	0/4
	吸湿後の熱衝撃試験での 抵抗変化率 (%)	100	150	200	75	80	100	100	450

【0034】これらの実施例及び比較例の導電塗料の特性を以下により評価した。

【0035】図1は、抵抗値試験片の断面図であり、図2(a)は、図1の試験片の平面図であり、(b)は同裏面の概略図である。図1及び2中、符号32は紙フェノール基板、33はスルーホール、34、34'は銅箔をそれぞれ示す。

【0036】図1に示すように、表1及び2の各導電塗料を、120メッシュのテトロンスクリーンを用いたスクリーン印刷によって、厚さ1.6mmの紙フェノール基板32のスルーホール33(穴径0.5mm)に埋め

込んだ。これを、エアーオーブンをを用いて70℃±20℃で2時間加熱して、塗膜bを仮乾燥し、その後160℃で30分間硬化させた。

【0037】図2に示すように、スルーホール33は、穴20個が横方向に1.3mm~2.0mmピッチで列をなし、このような列A~Kが1.3mm~2.0mmのピッチで設けられている。基板32の表側においては、隣り合う各2つのスルーホール33、33が銅箔34により接続されており(同図a参照)、表側において銅箔34により接続されていない各2つのスルーホール33、33は、裏側において銅箔34'により接続されている(同図b参照)。

【0038】このような構成を有する試験片において、塗膜bの導電性の評価として、端部41～42、42～43、43～44の間における穴20個の直列抵抗値を測定し、20で除してスルーホール1穴当たりの抵抗値を得た。

【0039】また、吸湿後の熱衝撃特性については次のようにして評価した。

【0040】すなわち、上記のようにして導電塗料を印刷・硬化して得られた基板の抵抗値と、40℃、90%RHの湿度雰囲気中で96時間放置後、260℃のはんだ槽に2回ディップした後の抵抗値とを測定し、抵抗変化率を求めた。

【0041】次に、銅箔34との密着性は、図3に示すように、スルーホール銅箔ランド34上の塗膜bを十字状にナイフで分割(S線)してテープ剥離試験を行ない、ランド34上に残った塗膜bの数で判定した。例えば4分割すべてが剥がれれば0/4、1つ残れば1/4とした。

【0042】これらの評価結果を表1及び2に併記する。

【0043】これらの表に示された結果から明らかなように、各実施例の導電塗料においては、各配合材料の配

合量が適切に組み合わされているため、導電性、吸湿後の熱衝撃特性、銅箔上での密着性の全てにおいて優れている。

【0044】これに対し、各比較例では、いずれかの成分の配合量が本発明の要件を満たしておらず、ある性能において優れていても他の性能が劣っているか、あるいは全ての性能が劣っていることが分かる。

【0045】

【発明の効果】本発明の導電塗料は、優れた導電性及び密着性を有し、かつ吸湿後の熱衝撃特性において抵抗変化が少ない。従って、マイグレーションの心配のないスルーホールを安価で得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】抵抗値試験片の断面図である。

【図2】(a)は図1の試験片の平面図であり、(b)は同裏面の概略図である。

【図3】スルーホール銅箔ランド34の導電塗料塗膜bの密着性試験の方法を示す説明図である。

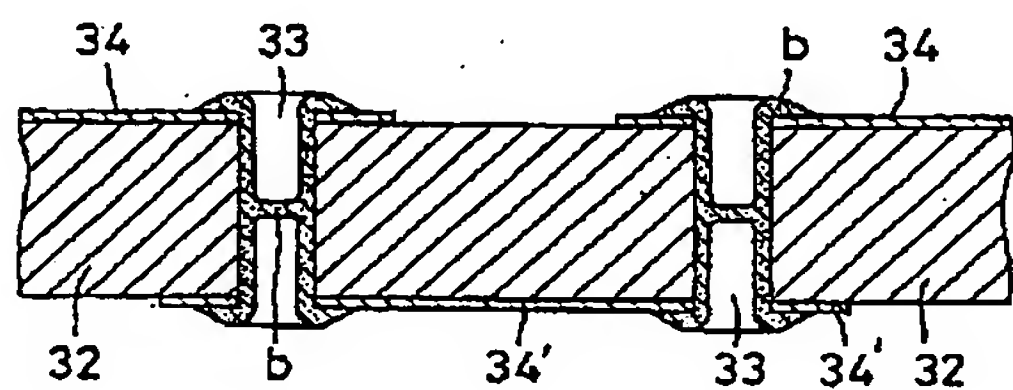
【符号の説明】

b……導電塗料(塗膜)

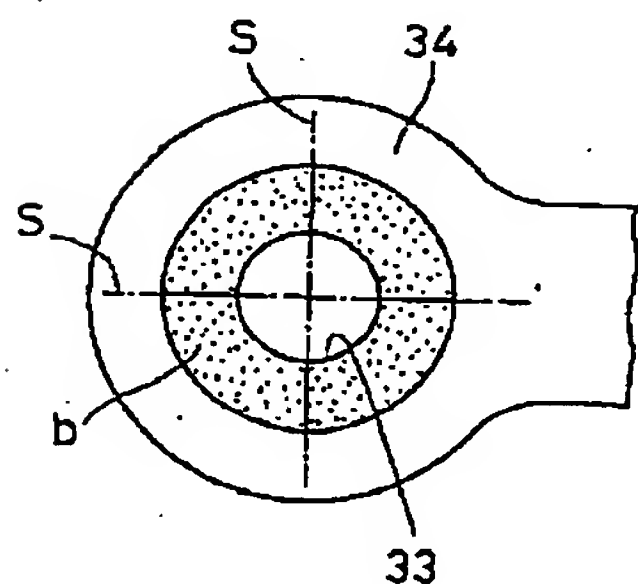
33……スルーホール

34、34'……銅箔

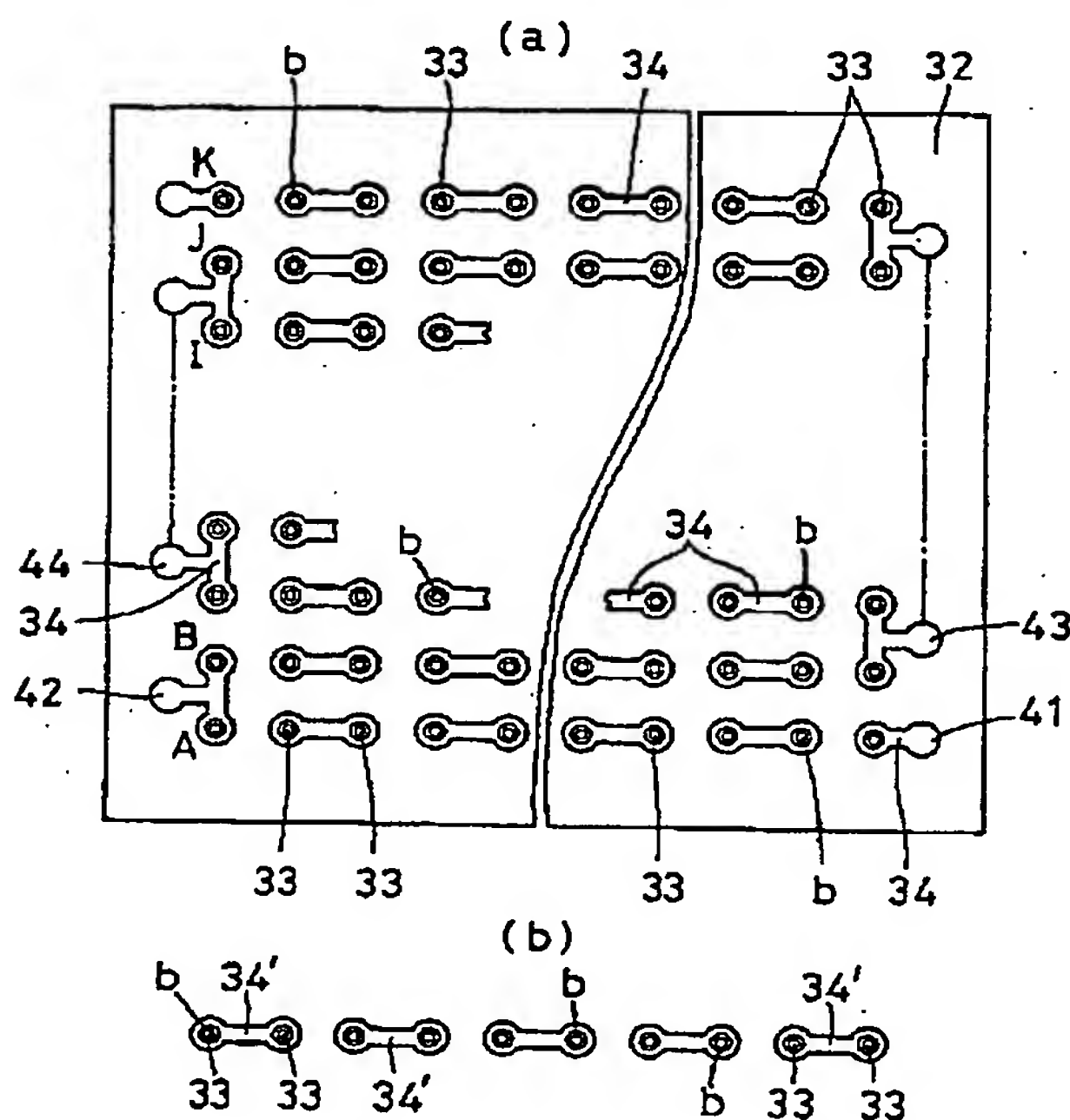
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

//(C O 9 D 161/06

129:14)